

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-038541

(43)Date of publication of application : 07.02.1990

(51)Int.Cl.

C22C 1/10  
C22F 1/08

(21)Application number : 63-185986

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

(22)Date of filing : 26.07.1988

(72)Inventor : SUZUKI TAKUYA  
ISHII TAKASHI

## (54) MANUFACTURE OF INTERNAL OXIDIZED COPPER ALLOY MATERIAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To manufacture the title alloy material having excellent strength, elongation, etc., by preparing a plate-shaped copper alloy subjected to internal oxidation and surface reduction under specific conditions, coiling the alloy, inserting it into a metallic tube, subjecting the tube to vacuum-deaeration sealing and thereafter executing hot working thereto.

CONSTITUTION: A plate-shaped copper alloy of  $\geq 1$ mm thickness contg. total 0.1 to 1wt.% of one or more kinds among Al, Zr and Be is heated to 130 to 460° C in an oxidizing atmosphere to oxidize the surface of the alloy. The alloy is furthermore heated to 700 to 900° C in an inert atmosphere to subject the alloy components to internal oxidation and is thereafter heated to 500 to 900° C in a reducing atmosphere to reduce the alloy surface layer. The plate-shaped copper alloy subjected to internal oxidation and having reduced surface layer is coiled into a core material, which is, as it is, inserted into a prescribed metallic tube (pure copper is preferably used); the edge part of the metallic tube is vacuum-sealed to execute hot working to the alloy into a desired shape. By this method, the internal oxidized copper alloy material having excellent characteristics of strength, elongation, etc., can be manufactured into a desired shape at low cost.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-38541

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月7日

C 22 C 1/10  
C 22 F 1/08

K 7518-4K  
A 8015-4K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 内部酸化銅合金材の製造方法

⑯ 特 願 昭63-185986

⑰ 出 願 昭63(1988)7月26日

⑱ 発 明 者 鈴木 卓 哉 栃木県日光市清滝町500 古河電気工業株式会社日光事業  
所内

⑲ 発 明 者 石 井 敬 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号 古河電気工業株式  
会社内

⑳ 出 願 人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明 細 書

1. 発明の名称 内部酸化銅合金材の製造方法

2. 特許請求の範囲

A<sub>2</sub>、Zr及びBeのうちの少なくとも1種を合計で0.1～1wt%含有する厚さ1mm以下の板状銅合金を酸化雰囲気中で190～460℃の温度に加熱して前記板状銅合金の表面層を酸化する工程、前記表面層が酸化した板状銅合金を不活性雰囲気中で700～900℃の温度に加熱して前記合金成分を内部酸化する工程、前記内部酸化した板状銅合金を還元雰囲気中で500～900℃の温度に加熱して前記板状銅合金の表面層を還元する工程、前記の内部酸化し表面層を還元した板状銅合金を芯材にコイル状に巻取り、このコイル状銅合金を芯材ごと所定の金属管内に挿入し、次いでこの金属管の端部を真空密封する工程、前記コイル状銅合金を真空密封した金属管を所望形状に熱間加工する工程を順次施すことを特徴とする内部酸化銅合金材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は内部酸化銅合金材の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

内部酸化銅合金は、酸素との親和力が銅より大きいA<sub>2</sub>、Zr、Be等の合金成分を微量含有する銅合金を所定の酸化雰囲気中で加熱して上記合金成分を選択的に酸化させて酸化物となし、これを銅マトリックス中に微細に分散させた銅合金であり、この銅合金は耐熱性及び導電性に優れている。

このような内部酸化銅合金を所望形状に加工する方法としては、従来よりA<sub>2</sub>等を微量含有する銅合金を所望形状の板又は線に加工し、この板又は線を内部酸化する方法、或いは上記銅合金を粉体に加工し、これを内部酸化したのち、圧縮成形、焼結等の方法により所望形状に加工する方法、或いは上記銅合金を箔等に加工し、これを内部酸化したのち微細片に切断し、この微細片を熱間押出し等の方法により所望形状に加工する方法が用いられていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

前記のような従来方法のうち、Al、Zr、Be等を含有する銅合金を所望形状の板又は線に加工し、これを内部酸化する方法は、内部酸化速度が酸素の拡散速度に律速されるため、上記銅合金の板厚等が厚くなると中心部分まで内部酸化するのに長時間を要し、生産性が低下するばかりでなく、生成する酸化物粒子も粗大化し高い強度が得られないという問題があった。また粉体又は箔を内部酸化する方法は、粉体の製造又は内部酸化箔を微細片に切断するのに高いコストがかかるという問題があった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明はかかる状況に鑑みなされたものでその目的とするところは、強度や伸び等の特性が優れた内部酸化銅合金を所望形状に低コストで製造し得る内部酸化銅合金材の製造方法を提供することにある。

即ち本発明は、Al、Zr及びBeのうちの少なくとも1種を合計で0.1~1wt%含有する厚さ

1mm以下の板状銅合金を酸化雰囲気中で130~460℃の温度に加熱して前記板状銅合金の表面層を酸化する工程、前記表面層が酸化した板状銅合金を不活性雰囲気中で700~900℃の温度に加熱して前記合金成分を内部酸化する工程、前記内部酸化した板状銅合金を還元雰囲気中で500~900℃の温度に加熱して前記板状銅合金の表面層を還元する工程、前記の内部酸化し表面層を還元した板状銅合金を芯材にコイル状に巻取り、このコイル状銅合金を芯材ごと所定の金属管内に挿入し、次いでこの金属管の端部を真空密封する工程、前記コイル状銅合金を真空密封した金属管を所望形状に熱間加工する工程を順次施すことを特徴とするものである。

本発明方法は、Al、Zr、Be等の合金成分を微量含有する薄い板状の銅合金を酸化雰囲気中で加熱して、前記板状銅合金の表面層を酸化させ、次いでこの板状銅合金を不活性ガス中で加熱して前記板状銅合金表面層の酸化物を溶解して酸素を遊離せしめ、この酸素を銅マトリックス中に拡

散させて前記合金成分を選択酸化して微細酸化物として銅マトリックス中に分散せしめ、次いでこれを還元雰囲気中で加熱して前記板状銅合金の表面層に残留している銅酸化物を還元して内部酸化銅合金となし、しかるのちこの内部酸化銅合金をコイル状に巻取り、これを金属管内に真空密封したのち、熱間加工により所望形状に加工して、内部酸化銅合金材となすものである。

本発明方法において、内部酸化する銅合金の合金成分をAl、Zr及びBeのうちの少なくとも1種とした理由は、上記合金成分はいずれも酸素との親和力が大きく、生成する酸化物が微細に分布し強度的に優れたものが得られるためである。又上記合金成分を合計で0.1~1wt%に限定した理由は、0.1wt%未満では十分な強度が得られず、又1wt%を超えると内部酸化に長時間を要し生産性に劣るためである。

本発明方法において、板状銅合金の表面酸化温度を130~460℃に限定した理由は、130℃未満では表面酸化に長時間を要し、又460℃

を超えると酸化層が熱くなり酸化層が剥離してしまうためである。又内部酸化温度を700~900℃に限定した理由は、700℃未満では内部酸化に長時間を要し生産性に劣り、又900℃を超えると生成する酸化物が粗大化し高い強度が得られなくなるためである。

本発明方法において、表面酸化及び内部酸化時間は、それぞれの加熱温度又は合金成分濃度等によって適宜選定されるもので、本発明の加熱温度範囲及び合金成分濃度範囲にあっては、表面酸化及び内部酸化の時間はそれぞれ0.1~0.3時間程度が好ましい。

本発明方法において板状銅合金の厚さを1mm以下に限定した理由は、1mmを超えると内部酸化するのに長時間を要するばかりでなく、剛性が大きくなって巻取りが困難になるためである。

本発明方法において、還元処理温度を500~900℃の温度に限定した理由は、500℃未満では還元するのに長時間を要し、又900℃を超えると結晶粒が粗大化して剛性に劣るようになる

ためである。

本発明方法において、板状銅合金をコイル状に巻取る芯材及び上記コイル状銅合金を挿入する金属管に純銅を用いると、後の熱間加工工程において反応して板状銅合金を脆質させるようなことがなく、又純銅は変形抵抗が小さいので熱間加工が容易になされる。更に、熱間加工により製出される内部酸化銅合金材は、高強度の内部酸化銅合金が軟質材に包囲された構造となり、伸びや柔軟性に優れたものとなる。

本発明方法において板状銅合金の表面酸化、内部酸化、酸化表面層還元、巻取りの各工程を連続して行くと生産性が向上し、コスト低減の一助となるものである。

#### 〔作用〕

本発明においては、1mm以下の板状の希薄銅合金を内部酸化するので内部酸化に要する時間が短くてすむ上、生成する酸化物粒子も均一微細に分布した内部酸化銅合金が得られ、又この内部酸化銅合金をコイル状に巻取って金属管に挿入しこの

金属管を真空脱気密封後熱間加工するので、任意の形状の、強度等の特性に優れた内部酸化銅合金材を製造することができる。

又内部酸化により生成する酸化物粒子は、合金成分の酸素との親和力が大きいもの程、板厚が薄い程、内部酸化温度が低い程、銅マトリックス中に微細に分散し、又合金成分濃度が高い程高密度に分散するものであり、従って本発明方法においては、合金成分とその濃度、板状銅合金の厚さ、及び内部酸化温度を適宜選定することにより内部酸化銅合金材の強度等は広い範囲で変化させることができる。

更に内部酸化時間等をコントロールして内部酸化層を浅くして内部酸化しない部分を残すようにすると強度と靱性等のバランスを種々変化させることができる。

#### 〔実施例〕

以下に本発明を実施例により詳細に説明する。

##### 実施例 1

A2を0.48wt%含有する銅合金を溶解し、こ

7

れを厚さ120mmのインゴットに铸造し、次いでこのインゴットを10mm厚さに熱間圧延したのち片面0.2mmづつ面削し、次いで冷間加工により0.25mm<sup>2</sup>の板材となした。

而してこの板状銅合金を500mm巾にスリッターしたのち、350℃に保持した大気炉中を0.1時間走行させて、上記板状銅合金の表面層を酸化し、引続き連続して900℃に保持したAr雰囲気炉中を種々時間走行させて内部酸化させ、次いで上記の内部酸化した板状銅合金を800℃に保持したCO-N<sub>2</sub>混合ガス雰囲気炉内を20分間走行させて前記板状銅合金の酸化表面層を還元したのち、これを直径20mmの銅芯上に巻き取って外径190mmのコイル状となした。

しかるのち上記コイルを芯ごと外径200mm内径192mmの銅管に挿入し両端を銅円板にて電子ビーム溶接により真空密封し、次いでこれを900℃で熱間押出しして45mmφの棒材となし、次いでこの棒材を5mmφの線材に冷間で引抜加工した。

9

8

##### 比較例 1

実施例1で用いたと同じ銅合金の厚さ10mmの熱間圧延材から9mmφの丸棒を切り出し、これを冷間引抜加工して5.0mmφ及び1.0mmφの線材となした。而して上記線材を実施例1と同じ方法により表面酸化、内部酸化、酸化表面層還元の各工程を順次施して内部酸化銅合金材となした。

斯くの如くして得た各々の内部酸化銅合金材について600℃1時間焼鈍後の硬度、引張強さ、伸び、導電率を測定した。結果は主な製造条件及び内部酸化深さを併記して第1表に示した。

第 1 表

分	No	内 部 酸 化			硬 度 * Hv	引張強さ kg/mm <sup>2</sup>	伸び %	導電率 IACS%
		板厚又は 線径 mm	時 間 hr	深さ (片面) mm				
本発明 方法品	1	0.25 <sup>1</sup>	0.2	0.110	95	32	28	92
	2	—	1.0	0.123	100	34	20	95
比 較 方法品	3	5.0 <sup>φ</sup>	1.0	0.32	88	14	18	73
	4	1.0 <sup>φ</sup>	1.0	0.48	91	30	7	91

\* 内部酸化層の厚さ。

第 1 表より明らかなように本発明方法品 (1, 2) は、比較方法品 (3, 4) に較べて、硬度、引張強さ、伸び、導電率のすべての特性において優れた値を示している。

比較方法品のうち、No 3 は線径が太いため内部酸化層が表面部分に限られ、その結果引張強さ導電率が特に低い値となった。No 4 は線径が細いため中心部分まで内部酸化し硬度、引張強さ、導電率の高い値を示したが、伸びが低い値となった。

上記のように、所望形状に加工したのち内部酸化する従来の方法では、内部酸化に長時間を要するので大型品は実用化が困難であり、小型品でも生産性が劣り、しかも伸びが低い等特性的にも劣るものである。

本発明方法品のうち No 1 は内部酸化時間を短くして内部酸化しない部分を残したので、ほぼ完全に内部酸化した No 2 に較べて硬度、引張強さ、導電率が低く、伸びが高い値を示している。

(効果)

以上述べたように本発明方法によれば、特性に

優れた所望形状の内部酸化銅合金材を低コストで製造し得るので、工業上顕著な効果を奏する。

特許出願人

古河電気工業株式会社